

ANÁLISIS ELECTROKINETICO Y TERMODINÁMICO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE AZUL ÁCIDO 45 SOBRE TEJIDO DE POLIAMIDA

M. Espinosa-Jiménez*, A. Ontiveros-Ortega** y R. Padilla-Weigand***

0.1. Resumen

Se ha efectuado una investigación de tipo experimental sobre la adsorción, electrocinética y termodinámica superficial del sistema Poliamida 6,6/ Azul Ácido 45. La variación de potencial zeta de la Poliamida y del tinte citado en función del pH de la fase líquida, muestra que ambas superficies están cargadas negativamente. En el caso del tinte, debido probablemente a la presencia de dos grupos sulfonatos, que están ionizados en medio acuoso. Para el caso de la Poliamida 6,6, debido a la presencia de grupos carboxilos terminales, igualmente ionizados en medio acuoso. El potencial zeta del sistema Poliamida tintada con Azul Ácido 45 (10^{-4} M) aumenta notablemente en valor absoluto en función del pH de la fase líquida, debido a la presencia de los grupos sulfonato del tinte sobre la superficie de la fibra tintada. El potencial zeta negativo del sistema Poliamida 6,6/Azul Ácido 45 aumenta notablemente con la concentración de tinte en la fase líquida, y los experimentos de adsorción muestran un aumento de la cantidad de tinte adsorbido en función de la concentración inicial de tinte, siendo mayor esta adsorción al aumentar la temperatura del proceso. A la vista de ello, concluimos que probablemente la reacción química entre los grupos hidroxilo fenólicos del tinte y los grupos carboxilo terminales de la fibra probablemente es el mecanismo de adsorción del tinte sobre el sustrato, produciéndose por ello una esterificación de la fibra por el tinte citado. Los datos termodinámicos superficiales, obtenidos en el marco de la teoría de DLVO extendida de van Oss y colaboradores avalan también esta hipótesis.

Palabras clave: Electrocinética, poliamida, colorante ácido.

0.2. Summary: ELECTROKINETIC AND THERMODYNAMIC ANALYSIS OF ACID BLUE 45 ADSORPTION IN POLYAMID FABRICS

An experiment was carried out on the adsorption, electrokinetics and surface thermodynamics of the Polyamide 6.6/Acid Blue 45 system. The variation in zeta potential of the polyamide and the dye as a function of the pH of the liquid phase shows that both surfaces are negatively charged. In the dye, this is probably due to the presence of two sulphonate groups which are ionised in the aqueous titration. In the Polyamide 6.6, it is due to the presence of terminal carboxide groups, which are also ionised in the aqueous titration. The absolute zeta potential of the Acid Blue-dyed Polyamide system (10^{-4} M) increases considerably according to the pH of the liquid phase, due to the presence on the surface of the dyed fabric of the dye's sulphonate groups. The negative zeta potential of the Polyamide 6.6/Acid Blue 45 system increases considerably with the concentration of the dye in the liquid phase, and the adsorption experiments show an increase in the amount of dye adsorbed as a function of the initial dye concentration. This adsorption also increases with temperature. In this light, we can conclude that the chemical reaction of the phenolic hydroxide groups in the dye and the terminal carboxide groups in the fabric probably constitutes the dye's mechanism of adsorption on the substrate, thus resulting in an esterification of the fabric by the dye. The surface thermodynamics data, obtained within the framework of the extended DLVO theory (Oss et al.) also validates this hypothesis.

Key words: Electrokinetic, polyamide, dye acid.

0.3. Résumé: ANALYSE ÉLECTROKINETIQUE ET THERMODYNAMIQUE DU PROCESSUS D'ADSORPTION DE BLEU ACIDE 45 SUR UN TISSU POLYAMIDE

Les recherches expérimentales ont porté sur l'adsorption électrocinétique et thermodynamique superficielle du système Polyamide 6,6/ Bleu acide 45. La variation de potentiel zéta du polyamide et de la teinture citée en fonction du pH

* Prof. Dr. Manuel Espinosa-Jiménez, Profesor Titular de Universidad, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén.

** Prof. Dr. Alfonso Ontiveros-Ortega, Profesor Asociado a Tiempo Completo, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén.

*** Regina Padilla-Weigand, Becaria de Investigación, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén.

de la fase líquida, montre que les deux surfaces sont chargées négativement. Dans le cas de la teinture, cela s'explique probablement par la présence de deux groupes sulfonates, qui sont ionisés en milieu aqueux, et en ce qui concerne le polyamide 6,6, par la présence de groupes carboxyles terminaux, eux aussi ionisés en milieu aqueux. Le potentiel zêta du système polyamide teinté de bleu acide 45 (10^{-4} M) augmente considérablement en valeur absolue en fonction du pH de la phase liquide, à cause de la présence des groupes sulfonates de la teinture à la surface de la fibre teintée. Le potentiel zêta négatif du système Polyamide 6,6/Bleu acide 45 augmente considérablement avec la concentration de teinture dans la phase liquide et les expériences d'adsorption montrent une augmentation de la quantité de teinture adsorbée en fonction de la concentration initiale de la teinture, l'adsorption étant supérieure si on élève la température du processus. Au vu des résultats, nous concluons que la réaction chimique entre les groupes hydroxyles phénoliques de la teinture et les groupes carboxyles terminaux de la fibre correspond probablement au mécanisme d'adsorption de la teinture sur le substrat, responsable de la production d'une estérification de la fibre par la teinture citée. Les données thermodynamiques superficielles, obtenues dans le cadre de la théorie de DLVO étendue de van Oss et de ses collaborateurs corroborent aussi cette hypothèse.

Mots clé: Électrocinétique, polyamide, colorant acide

1. INTRODUCCIÓN

Las investigaciones sobre las propiedades electrocinéticas y termodinámicas superficiales de las fibras textiles, son de gran importancia para el conocimiento de los procesos de tintado y acabado de dichos sistemas. Estas propiedades dependen del número, posición, orientación y grado de disociación de todos los grupos activos del colorante y de la fibra empleados¹⁾.

En la interfase entre la fibra textil cargada y la disolución que contiene un electrólito, un tensioactivo o un tinte, se forme una doble capa eléctrica. El potencial electrocinético se manifiesta cuando una de las dos fases cargadas se mueve con respecto a la otra. Este potencial juega un importante papel en los procesos de tintado y más generalmente en todos los procesos de mojado del tejido textil²⁻⁴⁾.

Las fibras de poliamida son usadas preferentemente en la industria textil y este material no es fácilmente penetrado por los colorantes ácidos⁵⁾. Por lo tanto, es de gran interés mejorar sus posibilidades de tinción. Hasta ahora pocos trabajos se han presentado que analicen el comportamiento electrocinético y termodinámico

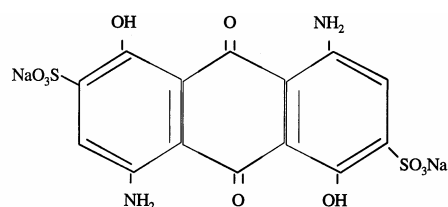
superficial de las fibras de poliamida en su proceso de tintado, y en la bibliografía no aparece ningún trabajo sobre la aplicación de técnicas electrocinéticas y termodinámicas superficiales al tintado de Poliamida 6,6 con Azul Ácido 45, a pesar de la valiosa contribución de estas técnicas al conocimiento de las interacciones que gobiernan el proceso de adsorción del tinte sobre la fibra.

El objetivo del presente trabajo es investigar los mecanismos que intervienen en el proceso de tintado de Poliamida 6,6 con Azul Ácido 45 mediante el análisis de la adsorción del tinte sobre el sustrato a diferentes temperaturas y del comportamiento del potencial zeta y de las componentes de Lifshitz-van der Waals, γ_s^{LW} , y ácido-base (en el sentido de Lewis), γ_s^+ , γ_s^- , de la Energía Libre Superficial, en el marco de la teoría de van Oss y colaboradores⁶⁻⁸⁾. Todos estos estudios son de gran ayuda para el conocimiento de los mecanismos que gobiernan el proceso de adsorción del tinte sobre el sustrato.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

El tejido de Poliamida 6,6 usado fue 100% Poliamida 6,6, Style 361, suministrada por TESTFABRICS, a través del instituto de Investigación Textil y de Cooperación Industrial de Tarrasa, Barcelona (Cataluña).

Las muestras de Poliamida 6,6 fueron lavadas repetidamente con agua desionizada hasta que la conductividad del agua resultante fuera constante. Después fueron secadas en una estufa a 313 K. El tinte usado fue Azul Ácido 45, y su estructura molecular es la siguiente:



Las muestras de Poliamida 6,6, 0.2 gramos, fueron acondicionadas durante 48 horas con 250 cm³ de disoluciones de concentración creciente del tinte mencionado, con fuerza iónica constante de 10^{-3} y 10^{-2} M NaCl, a las temperaturas de 293, 303 y 313 K. El tiempo citado es suficiente para alcanzar el equilibrio. La cantidad de tinte adsorbido sobre el tejido fue determinada de la diferencia entre las concentraciones iniciales y finales de tinte en la disolución, una vez que se alcanzara el equilibrio. Un espectrofotómetro Hitachi U-2000 fue utilizado para la determinación de la concentración del tinte en la disolución, a la longitud de onda de máxima absorbancia, 594 nm.

La determinación del potencial zeta del sistema fue realizada mediante medidas de

movilidad electroforética llevadas a cabo con un Zetasizer Malvern 3000 HS, obteniéndose el potencial zeta mediante la fórmula de Smoluchowski, que relaciona la movilidad electroforética con el potencial zeta del sistema. Para la , las muestras tintadas fueron introducidas en nitrógeno líquido, y pulverizadas mecánicamente. El sobrenadante después de la sedimentación, fue utilizado para la determinación del potencial zeta, a través de la obtención de la movilidad electroforética de las partículas del tejido tintado.

La determinación de las componentes de la energía libre superficial fue llevada a cabo mediante la técnica de penetración de líquidos en capa fina (thin-layer wicking), y determinación de ángulos de contacto, técnicas descritas en otro lugar⁶⁻¹⁰.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra la evolución del potencial zeta en función del pH de la fase líquida para el tejido de Poliamida 6,6 y del tinte Azul Ácido 45. Ambas curvas muestran que los iones H^+ y OH^- son determinantes del potencial, y el potencial zeta toma valores negativos prácticamente en todo el rango de pH utilizado, lo cual demuestra que los grupos carboxílicos terminales de la fibra y los grupos sulfonato del tinte, ionizados en fase acuosa, son los responsables de tal comportamiento y que no es posible un mecanismo de atracción electrostática entre ellos. La Figura 2 muestra la misma evolución del potencial zeta en función del pH, para el tejido tintado con 10^{-4} M de tinte, y a distintas fuerzas iónicas constantes, con punto de carga nula de 2.5. Esto indica que son los grupos sulfonato del tinte los responsables de tal comportamiento. La Figura 3 muestra la evolución del potencial zeta del sistema tejido de Poliamida 6,6/Azul Ácido 45, en función de la concentración inicial del tinte en la fase líquida, a distintas fuerzas iónicas constantes. Para explicar dicho comportamiento, se han realizado experiencias de adsorción del tinte sobre el tejido de Poliamida 6,6 a distintas temperaturas, y la Figura 4 muestra que la cantidad adsorbida de tinte aumenta con la concentración del mismo en la fase líquida y con la temperatura del proceso de adsorción. Tales comportamientos indican que existe algún tipo de mecanismo químico que explique la afinidad del tinte por el tejido. A la vista de la composición química del tejido y del tinte, posiblemente la reacción de esterificación de la fibra, producida por la interacción de los grupos carboxilo terminales de la fibra y de los grupos hidroxilo fenólicos del tinte podría ser la responsable del proceso de adsorción del tinte, siendo los grupos sulfonato del tinte, remanentes en el proceso de adsorción, los responsables del fuerte incremento del potencial

zeta negativo del sistema, en función de la concentración del tinte (Figura 3).

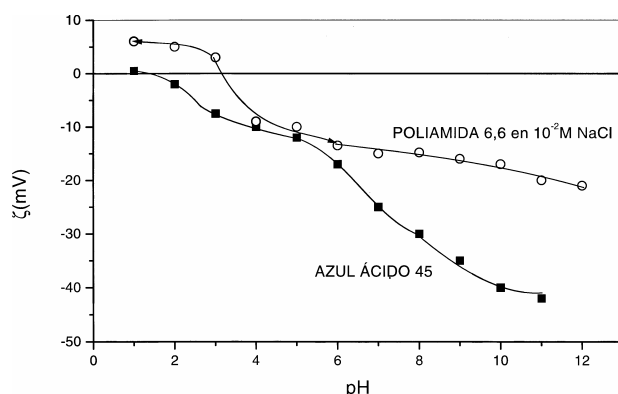


FIGURA 1: Dependencia del potencial zeta de Poliamida 6,6 en presencia de 10^{-2} M de NaCl, y del Tinte Azul Ácido 45, respectivamente

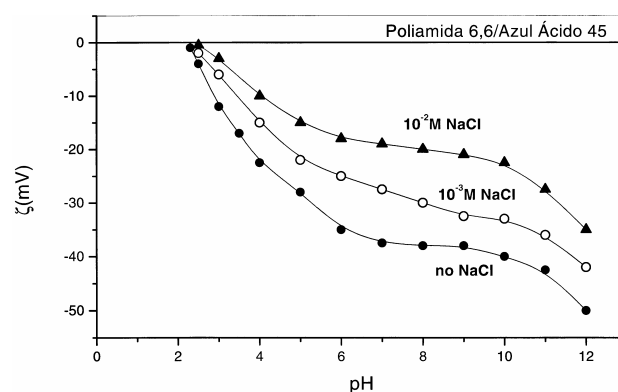


FIGURA 2: Dependencia del potencial zeta de la Poliamida 6,6, tintada con 10^{-4} M de Azul Ácido 45, en función del pH de la fase líquida, para distintas fuerzas iónicas constantes de NaCl.

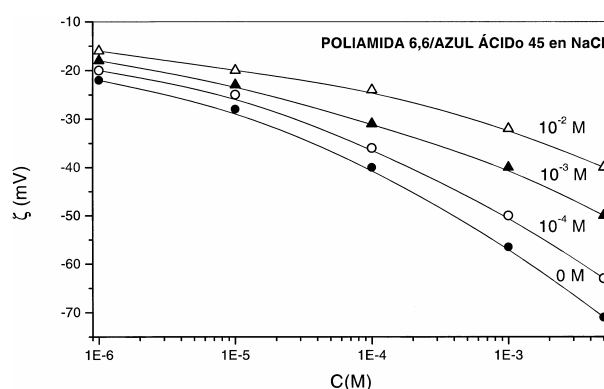


FIGURA 3: Dependencia del potencial zeta de la Poliamida 6,6 tintada, en función de la concentración de Azul Ácido 45 en la fase líquida, para distintas fuerzas iónicas constantes de NaCl en la disolución.

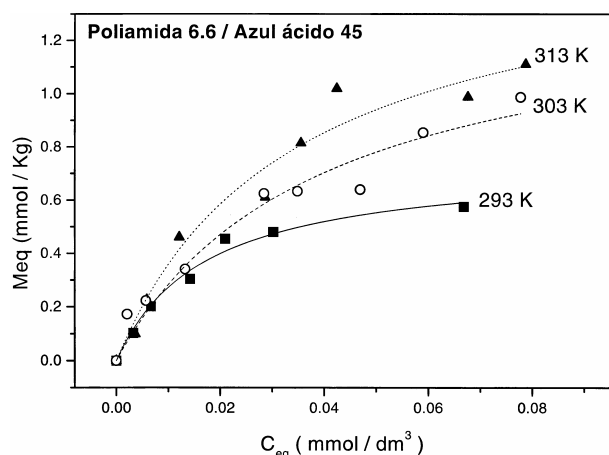


FIGURA 4: Cantidades adsorbidas de Azul Ácido 45 sobre poliamida, a distintas temperaturas, en función de la concentración inicial de tinte en la disolución.

En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos del comportamiento de las componentes de la energía libre superficial en el proceso de adsorción. En dicha tabla se muestra como el radio medio del poro del tejido va disminuyendo a medida que crece la adsorción del tinte, como

consecuencia del taponamiento de los mismos por el tinte utilizado. La componente Lifshitz-van der Waals, γ_s^{LW} , de la Energía Libre Superficial, permanece prácticamente constante en el proceso de adsorción del tinte, mientras que la componente electrón aceptor, γ_s^+ es nula en todo el proceso, lo que demuestra que la Poliamida 6,6 es un material monopolar. Por otro lado la componente electrón-donante, γ_s^- , disminuye notablemente al incrementarse la concentración del tinte utilizada en el proceso de adsorción. Esto indica que los grupos carboxilo terminales del tejido se van bloqueando por el tinte, a medida que aumenta la concentración del mismo en la fase líquida, como consecuencia del proceso de adsorción, y por lo tanto dichos grupos carboxilos terminales del tejido van perdiendo poco a poco su carácter electrón-donante, debido a la reacción química ya comentada entre el tinte y el tejido. Todos estos datos avalan nuestra hipótesis de que la reacción de esterificación entre los grupos carboxilo terminales del tejido y los grupos hidroxilo fenólicos del tinte, es la responsable del proceso de adsorción citado.

TABLA 1

Radio de poro efectivo, R, componente Lifshitz-van der Waals, γ_s^{LW} , y componentes Ácido-Base (en el sentido de Lewis) γ_s^+ y γ_s^- para Poliamida 6.6 y tintada con concentraciones crecientes del tinte Azul Ácido 45 en la fase líquida, y también para el tinte en fase sólida, determinadas por los experimentos de penetración de líquidos en capa fina (thin-layer wicking), y también por medidas de ángulos de contacto sobre pastillas del tinte mencionado en fase sólida

C (M)	$R \times 10^6$ m	γ_s^{LW} mJ/m ²	γ_s^+ mJ/m ²	γ_s^- mJ/m ²
Poliamida no tratada	14,6	65,3	0,0	63,7
10 ⁻⁵ M Azul ácido	12,7	50,8	0,0	54,9
10 ⁻⁴ M Azul ácido	10,8	47,4	0,0	54,8
10 ⁻³ M Azul ácido	8,9	38,1	0,0	54,4
Azul ácido en fase sólida		48,8	0,0	

4. AGRADECIMIENTO

Expresamos nuestra gratitud a la Dirección de Investigación Científica y Técnica (DGICYT), del Ministerio de Educación, cultura y Deporte, de España, por proporcionarnos los fondos necesarios para el proyecto PB98/0303, del que este estudio forma parte.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. Espinosa-Jiménez, M., Ontiveros-Ortega, A., Giménez-Martín, E., J. Colloid and Interface Sci., **185**, 390 (1997).
2. Espinosa-Jiménez, M., y Cano-Suárez, A., Textile Research, J., **63**, 667 (1993).
3. Espinosa-Jiménez, M., y Cano-Suárez, A., Colloids and Surfaces, A, **97**, 227 (1995).
4. Espinosa-Jiménez, M. y Giménez-Martín, E., Acta Polymerica, **47**, 181 (1996).

5. Espinosa-Jiménez, M., Perea-Carpio, R., Padilla-Weigand, R., y Ontiveros-Ortega, A., *Journal of Colloid and Interface Sci.*, **238**, 33 (2001).
6. van Oss, C.J., "Interfacial Forces in Aqueous Media", Marcel Dekker, New York, (1994).
7. van Oss, C.J., Good, R.J., Chaudhury, M.K., *Langmuir*, **4**, 844 (1988).
8. Good, R.J., y van Oss, C.J., "Modern Approaches to Wettability", Schrader, M.E., y Loeb, G. (Eds), Plenum Press, New York, (1992).
9. Chibowski, E., Ontiveros-Ortega, A., Espinosa-Jiménez, M., Perea-Carpio, R., y Holysz, L. *Journal of Colloid and Interface Sci.*, **235**, Nº 2, 283 (2001).
10. Espinosa-Jiménez, M., Ontiveros-Ortega, A., Perea-Carpio, R., y Giménez-Martín, E., "Interfacial Chemistry of Fabric Surfaces", *Encyclopedia of Surface & Colloid Science*, Marcel Dekker, Inc., New York